

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 100 35 494 A 1**

21 Aktenzeichen: 100 35 494.7  
22 Anmeldetag: 21. 7. 2000  
43 Offenlegungstag: 31. 1. 2002

61 Int. Cl. 7:  
**C 09 B 45/22**  
C 07 F 19/00  
C 07 F 15/04  
C 08 K 5/56  
C 09 D 11/02  
C 09 D 17/00

DE 100 35 494 A 1

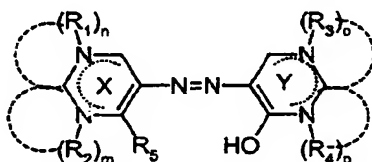
71 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:  
Linke, Frank, 51069 Köln, DE; Faubion, Kent,  
Dipl.-Ing., 51381 Leverkusen, DE; Herrmann, Udo,  
Dipl.-Chem. Dr., 41541 Dormagen, DE; Göbel,  
Ronald, 51371 Leverkusen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

64 Pigmentpräparationen

67 Feste Pigmentpräparationen, enthaltend als Pigment wenigstens einen Metallkomplex einer Azo-Verbindung, die in Form ihrer tautomeren Strukturen der Formel (I) entspricht



(I)

worin die mit X und Y bezeichneten Ringe unabhängig voneinander je einen oder zwei Substituenten aus der Reihe = O, = S, = NR<sub>7</sub>, -NR<sub>7</sub>, -NR<sub>6</sub>H<sub>7</sub>, -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CN, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>6</sub>,



Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Aralkyl tragen können, wobei die Summe der endo- und exocyclischen Doppelbindungen für jeden der Ringe X und Y drei ist, R<sub>6</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl und R<sub>7</sub> für Wasserstoff, Cyan, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Acyl stehen und R<sub>8</sub> Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bezeichnet, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen und weiterhin, wie in Formel (I) durch die unterbrochenen Linien ange-

deutet wird, 5- oder 6-gliedrige Ringe ausbilden können, an die weitere Ringe ankondensiert sein können, R<sub>5</sub>-OH, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, wobei die für R<sub>1</sub> bis R<sub>6</sub> genannten CH-Bindungen enthaltenden Substituenten ihrerseits substituiert sein können und m, n, o, p, l oder für den Fall, dass von den Ring-Stickstoffatomen Doppelbindungen ausgehen, wie in Formel (I) durch die punktierten Linien angedeutet wird, auch Null bedeuten können, und der wenigstens eine andere Verbindung eingelagert enthält, dadurch gekennzeichnet, dass ...

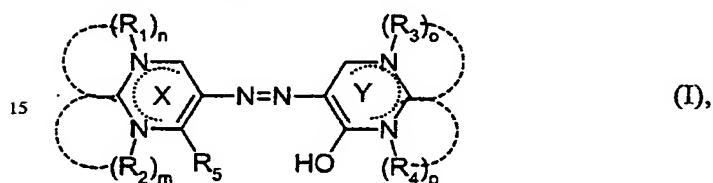
DE 100 35 494 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft neue Pigmentpräparationen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

[0002] Aus EP-A-73 463 und EP-A 994 164 sind bereits koloristisch wertvolle Pigmente bekannt. Die Anwendungsbreite der Pigmente ist jedoch eingeschränkt, da Änderungen der Eigenschaften nur durch aufwendige Nachbehandlungen wie das Tempern, Mahlen oder Beschichten zu erzielen sind.

[0003] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Pigmentformen bereitzustellen, die die oben beschriebenen Nachteile nicht mehr aufweisen.

[0004] Die Erfindung betrifft feste Pigmentpräparationen enthaltend als Pigment wenigstens einen Metallkomplex einer Azo-Verbindung, die in Form ihrer tautomeren Strukturen der Formel (I) entspricht



20 worin die mit

X und Y bezeichneten Ringe unabhängig voneinander je einen oder zwei Substituenten aus der Reihe =O, =S, =NR<sub>7</sub>, -NR<sub>6</sub>H<sub>7</sub>, -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CN, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>,

-N-CN,

25 R<sub>6</sub>

Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Aralkyl tragen können, wobei die Summe der endo- und exocyclischen Doppelbindungen für jeden der Ringe X und Y drei ist,

R<sub>6</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl und

30 R<sub>7</sub> für Wasserstoff, Cyan, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Acyl stehen und

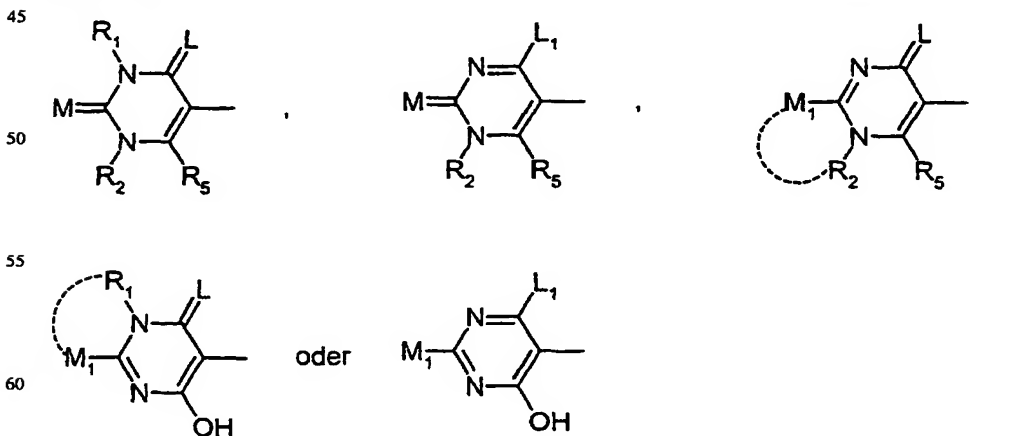
R<sub>8</sub> Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bezeichnet,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen und weiterhin, wie in Formel (I) durch die unterbrochenen Linien angedeutet wird, 5- oder 6-gliedrige Ringe ausbilden können, an die weitere Ringe ankondensiert sein können,

35 R<sub>5</sub> -OH, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, wobei die für R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub> genannten CH-Bindungen enthaltenden Substituenten ihrerseits substituiert sein können und m, n, o, p 1 oder für den Fall, dass von den Ring-Stickstoffatomen Doppelbindungen ausgehen, wie in Formel (I) durch die punktierten Linien angedeutet wird, auch Null bedeuten können,

und der wenigstens eine andere Verbindung eingelagert enthält, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex, der 40 wenigstens eine andere Verbindung eingelagert enthält, wenigstens 30 ppm Fe, bezogen auf die Summe von Metallkomplex und eingelagerter Verbindung, enthält.

[0005] Bevorzugte organische Metallkomplexe sind dabei solche von Azo-Verbindungen, die in Form ihrer freien Säure einer der tautomeren Formen der Formel (I) entsprechen, bei denen der mit X gekennzeichnete Ring für einen Ring der Formeln



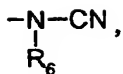
steht,

65 in denen

L und M unabhängig voneinander für =O, =S oder =NR<sub>6</sub> stehen

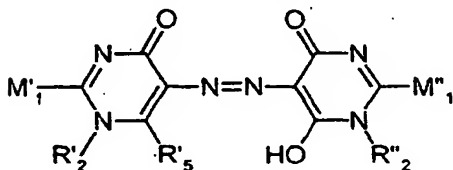
L<sub>1</sub> Wasserstoff, -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -CN, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl und

M<sub>1</sub> -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -CN, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>,

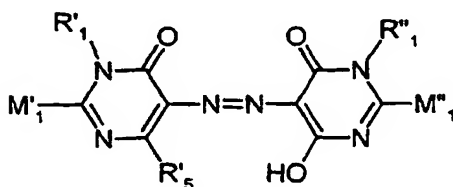


Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bezeichnen, wobei die Substituenten  $M_1$  und  $R_1$  oder  $M_1$  und  $R_2$  einen 5- oder 6-gliedrigen Ring ausbilden können.

[0006] Besonders bevorzugte organische Metallkomplexe sind dabei solche von Azo-Verbindungen, die in Form ihrer freien Säure einer ihrer tautomeren Strukturen der Formeln (II) oder (III) entsprechen



(II)



(III),

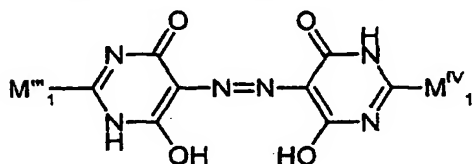
in denen

$R'_5$  -OH oder -NH<sub>2</sub> bezeichnet,

$R'_1$ ,  $R''_1$ ,  $R'_2$  und  $R''_2$  jeweils für Wasserstoff steht und

$M'_1$  und  $M''_1$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NHCN, Arylamino oder Acylamino stehen.

[0007] Ganz besonders bevorzugte Metallkomplexe sind dabei solche von Azo-Verbindungen der Formel (I), die in Form ihrer freien Säure einer der tautomeren Strukturen der Formel (IV) entsprechen

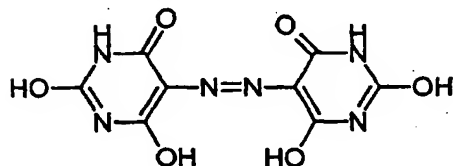


(IV),

in denen

$M'''_1$  und  $M''V_1$  unabhängig voneinander OH und NHCN bedeuten.

[0008] Bevorzugt vor allem sind dabei organische Metallkomplexe solcher Azo-Verbindungen der Formel (I), die in Form ihrer freien Säure einer der tautomeren Strukturen der Formel (V) entsprechen



(V).

[0009] In den vorstehenden Formeln haben die Substituenten vorzugsweise die folgenden Bedeutungen:

Substituenten in der Bedeutung von Alkyl bezeichnen vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, das beispielsweise durch Halogen, wie Chlor, Brom oder Fluor, -OH, -CN, -NH<sub>2</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein kann.

Substituenten in der Bedeutung von Cycloalkyl bezeichnen vorzugsweise C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, insbesondere C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, das beispielsweise durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Halogen wie Cl, Br oder F, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, -OH, -CN sowie NH<sub>2</sub> substituiert sein kann.

Substituenten in der Bedeutung von Aryl bezeichnen vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, die beispielsweise durch Halogen wie F, Cl oder Br, -OH, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub> sowie -CN substituiert sein können.

Substituenten in der Bedeutung von Aralkyl bezeichnen bevorzugt Phenyl- oder Naphthyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, die in den aromatischen Resten beispielsweise durch Halogen wie F, Cl oder Br, -OH, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub> sowie -CN substituiert sein können.

Substituenten in der Bedeutung von Acyl bezeichnen vorzugsweise (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-carbonyl, Phenylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl und Naphthyl substituiertes Carbamoyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl und Naphthyl substituiertes Sulfamoyl oder gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl und Naphthyl substituiertes Guanyl, wobei die genannten Alkylreste beispielsweise durch Halogen wie Cl, Br oder F, -OH, -CN, -NH<sub>2</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein können und die genannten Phenyl- und Naphthylreste beispielsweise durch Halogen wie F, Cl oder Br, -OH, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub> und -CN substituiert sein können.

[0010] Für den Fall, dass  $M_1R_1$  oder  $M_1R_2$  oder  $M_1R_2$  bzw.  $R_1, R_2, R_3, R_4$ , wie in Formel (I) durch die unterbrochenen Linien angedeutet wird, 5- oder 6-gliedrige Ringe ausbilden, handelt es sich vorzugsweise um Triazol-, Imidazol- oder Benzimidazol-, Pyrimidin- oder Chinazolin-Ringsysteme.

[0011] Bevorzugte Pigmentpräparationen sind dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex, der wenigstens eine andere Verbindung eingelagert enthält, 30 bis 2000 ppm, insbesondere 30 bis 350 ppm, besonders bevorzugt 50 bis 350 ppm Fe, bezogen auf die Summe von Metallkomplex und eingelagerter Verbindung enthält.

[0012] Ebenfalls bevorzugt sind solche Pigmentpräparationen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie wenigstens zwei Metallkomplexe einer Azo-Verbindung enthalten, die in Form ihrer tautomeren Struktur der Formel (I) entsprechen und die jeweils wenigstens eine andere Verbindung eingelagert enthalten, wobei das Metall des einen Metallkomplexes Fe ist und der Fe-Anteil, bezogen auf die Summe von Metallkomplexen und eingelagerten Verbindungen, wenigstens 30 ppm beträgt.

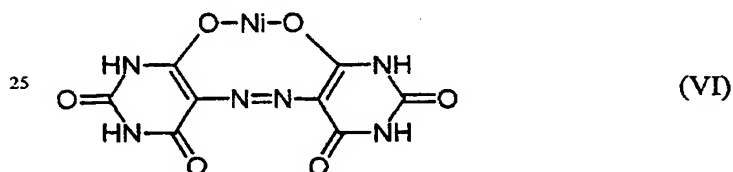
[0013] Bevorzugt sind die eingelagerten Verbindungen für beide Metallkomplexe gleich.

[0014] Als Metallkomplexe, worunter auch -Salze verstanden werden, der Formeln (I) bis (V) kommen vorzugsweise die Salze und Komplexe der Mono-, Di-, Tri- und Tetraanionen mit den Metallen Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Mn, Al, La und Cr, besonders bevorzugt Na, K, Ca, Ba, Ni, Zn, Cu, Mn und La in Betracht.

[0015] Besonders bevorzugt sind Salze und Komplexe der Formeln (I) bis (V) mit zwei- oder dreiwertigen Metallen, ganz besonders die Nickelsalze und -komplexe.

[0016] Die Metallkomplexe, die wenigstens eine andere Verbindung, insbesondere eine organische Verbindung, eingelagert enthalten, können als Einlagerungsverbindungen, Interkalationsverbindungen sowie als feste Lösungen vorliegen.

[0017] Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um Einschlussverbindungen, Interkalationsverbindungen und feste Lösungen, bei denen der Azobarbitursäure-Nickel-1 : 1-Komplex einer der tautomeren Formen der Formel



30 entspricht und mindestens eine andere Verbindung eingeschlossen enthält.

[0018] Im allgemeinen bildet der Metallkomplex ein schichtförmiges Kristallgitter, bei dem die Bindung innerhalb einer Schicht im wesentlichen über Wasserstoffbrücken und/oder Metallionen erfolgt. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Metallkomplexe, die ein Kristallgitter ausbilden, das aus im wesentlichen ebenen Schichten besteht.

[0019] Als Metallkomplexe kommen auch solche in Frage, bei denen eine metallhaltige Verbindung, z. B. ein Salz oder Metallkomplex in das Kristallgitter des Nickelkomplexes eingebaut ist. In diesem Fall kann in Formel (VI) bspw. ein Teil des Nickels durch andere Metallionen ersetzt sein oder es können weitere Metallionen in eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung mit dem Nickelkomplex treten.

[0020] Eingeschlossen sein können sowohl organische als auch anorganische Verbindungen. Verbindungen, die eingeschlossen sein können, entstammen den verschiedenartigsten Verbindungsklassen. Aus rein praktischen Gründen sind solche Verbindungen bevorzugt, die unter Normalbedingungen (25°C, 1 bar) flüssig oder fest sind.

[0021] Von den flüssigen Substanzen sind wiederum solche bevorzugt, die einen Siedepunkt von 100°C oder darüber, bevorzugt von größer gleich 150°C bei 1 bar, aufweisen. Geeignete Verbindungen sind vorzugsweise acyclische und cyclische organische Verbindungen, z. B. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die substituiert sein können, z. B. durch OH, COOH, NH<sub>2</sub>, CONH<sub>2</sub>, substituiertes NH<sub>2</sub>, CONH<sub>2</sub>, substituiertes CONH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, substituiertes SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, Halogen, NO<sub>2</sub>, CN, -SO<sub>2</sub>-Alkyl, -SO<sub>2</sub>-Aryl, -O-Alkyl, -O-Aryl, -O-Acyl.

[0022] Im einzelnen seien z. B. genannt: Paraffine und Paraffinöle; Triisobutyl-, Tetraisobutyl-, Mischungen von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie sie z. B. bei der Erdölfractionierung anfallen; chlorierte Paraffinkohlenwasserstoffe wie Dodecylchlorid oder Stearylchlorid; C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>-Alkohole wie 1-Decanol, 1-Dodecanol, 1-Hexadecanol, 1-Octadecanol und ihre Mischungen, Oleinalkohol, 1,12-Octadecandiol, Fettsäuren und ihre Salze und Mischungen, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Dodecansäure, Hexadecansäure, Octadecansäure, Ölsäure, Fettsäureester, z. B. die Methylester der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäuren, Fettsäureamide, wie Stearinsäureamid, Stearinsäuremonoethanolamid, Stearinsäurediethanolamid, Stearinsäurenitril, Fettamine, z. B. Dodecylamin, Cetylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin und andere; Salze von Fettaminen mit Sulfon- und Carbonsäuren, isocyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclododecan, Decahydronaphthalin, o-, m-, p-Xylol, Mesitylen, Dodecylbenzolgemisch, Tetralin, Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, Biphenyl, Diphenylmethan, Acenaphthen, Fluoren, Anthracen, Phenanthren, m-, p-Terphenyl, o-, p-Dichlorbenzol, Nitrobenzol, 1-Chlornaphthalin, 2-Chlornaphthalin, 1-Nitronaphthalin, isocyclische Alkohole und Phenole und ihre Abkömmlinge wie Benzylalkohol, Decahydro-2-naphthol, Diphenylether, Sulfone, z. B. Diphenylsulfon, Methylphenylsulfon, 4,4'-Bis-2-(hydroxyethoxy)-diphenylsulfon; isocyclische Carbonsäuren und ihre Derivate wie Benzoesäure, 3-Nitrobenzoesäure, Zimtsäure, 1-Naphthalincarbonsäure, Phthalsäure, Phthalsäuredibutylester, Phthalsäuredioctylester, Tetrachlorphthalsäure, 2-Nitrobenzamid, 3-Nitrobenzamid, 4-Nitrobenzamid, 4-Chlorbenzamid, Sulfonsäuren, wie 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäure, 3-Nitro-, 4-Nitro-benzolsulfonsäure, 2,4-Dimethylbenzolsulfonsäure, 1- und 2-Naphthalinsulfonsäure, 5-Nitro-1- und 5-Nitro-2-naphthalinsulfonsäure, Di-sec.-butyl-naphthalinsulfonsäuregemisch, Biphenyl-4-sulfonsäure, 1,4-, 1,5-, 2,6-, 2,7-Naphthalindisulfonsäure, 3-Nitro-1,5-naphthalindisulfonsäure, Anthrachinonsulfonsäure-1, Anthrachinonsulfonsäure-2, Diphenyl-4,4'-disulfonsäure, 1,3,6-Naphthalintrisulfonsäure und die Salze dieser Sulfonsäuren z. B. die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Zink-, Nickel- und Kupfersalze; Sulfonamide wie Benzolsulfonamid, 2-, 3- und 4-Nitrobenzolsulfonamid, 2-, 3- und 4-Chlorbenzolsulfonamid, 4-Methoxy-benzolsulfonamid, 3,3'-Sulfonylbisbenzolsulfonamid, 4,4'-Oxybisbenzolsulfonsäureamid, 1- und 2-Naphthalinsulfonsäureamid.

[0023] Carbonsäure- und Sulfonsäureamide sind eine bevorzugte Gruppe von einzuschließenden Verbindungen, insbe-

sondere geeignet sind auch Harnstoff und substituierte Harnstoffe wie Phenylharnstoff, Dodecylharnstoff und andere sowie deren Polykondensate mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd; Heterocyclen wie Barbitursäure, Benzimidazol, Benzimidazol-5-sulfonsäure, 2,3-Dihydroxychinolin, 2,3-Dihydroxychinolin-6-sulfonsäure, Carbazol, Carbazol-3,6-disulfonsäure, 2-Hydroxychinolin, 2,4-Dihydroxychinolin, Caprolactam, Melamin, 6-Phenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin, 6-Methyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin, Cyanursäure.

[0024] Bevorzugte Metallkomplexe enthalten eingeschlossen grenzflächenaktive Verbindungen, insbesondere Tenside, die z. B. aus K. Lindner, 'Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe', 2. Auflage, Band I, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1964, bekannt sind. Dabei kann es sich um anionenaktive, nichtionogene oder kationenaktive Verbindungen oder um Ampholyte handeln. Geeignete anionenaktive Verbindungen sind z. B.: Echte Seifen, Salze der Aminocarbonsäuren, Salze niederer bzw. höherer acylierter Aminocarbonsäuren, Fettsäuresulfate, Sulfate von Fettsäureestern, -amiden usw., primäre Alkylsulfate, Sulfate von Oxoalkoholen, sekundäre Alkylsulfate, Sulfate veresterter oder veretherter Polyoxyverbindungen, Sulfate substituierter Polyglykolether (sulfatierte Ethylenoxidaddukte), Sulfate acylierter oder alkylierter Alkanolamine, Sulfonate von Fettsäuren, ihren Estern, Amiden usw., primäre Alkylsulfonate, sekundäre Alkylsulfonate, Alkylsulfonate mit esterartig gebundenen Acylen, Alkyl- bzw. Alkylphenylethersulfonate, Sulfonate von Polycarbonsäureestern, Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, fettaromatische Sulfonate, Alkylbenzimidazolsulfonate, Phosphate, Polyphosphate, Phosphonate, Phosphinate, Thiosulfate, Hydrosulfite, Sulfamate, Persulfate. Geeignete nichtionogene Verbindungen sind z. B.: Ester und Ether von Polyalkoholen, Alkylpolyglykolether, Acylpolyglykolether, Alkylaryl-polyglykolether, acylierte bzw. alkylierte Alkanolaminpolyglykolether. Geeignete kationenaktive Verbindungen sind z. B.: Alkylaminsalze, quaternäre Ammoniumsalze, Alkylpyridiniumsalze, einfache und quaternäre Imidazolsalze, Alkyldiamine bzw. Alkylpolyamine, Acyldiamine bzw. Acylpolyamine, Acylalkanolamine, Alkanolaminester, Alkyl-OCH<sub>2</sub>-N-pyridiniumsalze, Alkyl-CO-NH-CH<sub>2</sub>-N-pyridiniumsalze, Alkylethylenharnstoffe, Sulfoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, Arseniumverbindungen, Alkylguanidine, Acylbiguanidide. Geeignete Ampholyte sind z. B.: Alkylbetaine, Sulfobetaine und Aminocarbonsäuren. Bevorzugt eingesetzt werden nichtionogene Tenside, insbesondere die Ethylenoxidadditionsprodukte von Fettalkoholen, Fettaminen sowie von Octyl- oder Nonylphenol.

[0025] Eine weitere wichtige Gruppe von eingelagerten Verbindungen sind natürliche Harze und Harzsäuren wie z. B. Abietinsäure und ihre Umwandlungsprodukte und Salze. Solche Umwandlungsprodukte sind z. B. hydrierte, dehydrierte und disproportionierte Abietinsäuren. Diese können weiterhin dimerisiert, polymerisiert oder durch Addition von Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure modifiziert sein. Von Interesse sind auch die an der Carboxylgruppe modifizierten Harzsäuren wie z. B. die Methyl-, Hydroxyethyl-, Glykol-, Glycerin- und Pentaerythritester, sowie Harzsäurenitrile und Harzsäureamine sowie Dehydroabietylalkohol.

[0026] Ebenfalls für eine Einlagerung geeignet sind Polymere, vorzugsweise wasserlösliche Polymere, z. B. Ethylenpropylenoxid-Blockpolymere, vorzugsweise mit einem M<sub>n</sub> größer gleich 1.000, insbesondere von 1.000 bis 10.000 g/mol, Polyvinylalkohol, Poly-(meth)-acrylsäuren, modifizierte Cellulose, wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethyl- und -propylcellulose, Methyl- und Ethylhydroxyethylcellulose.

[0027] Ebenfalls für die Einlagerung geeignet sind Kondensationsprodukte auf Basis von

- A) sulfonierten Aromaten,
- B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls
- C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivate.

[0028] Auf Basis von bedeutet, dass das Kondensationsprodukt gegebenenfalls aus weiteren Reaktanden neben A, B und gegebenenfalls C hergestellt wurde. Vorzugsweise werden die Kondensationsprodukte im Rahmen dieser Anmeldung jedoch nur aus A, B und gegebenenfalls C hergestellt.

[0029] Als sulfoniert Aromaten der Komponente A) werden im Rahmen dieser Anmeldung auch sulfomethylierte Aromaten verstanden. Bevorzugte sulfoniert Aromaten sind: Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfoniert Ditolylether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfoniertes Diphenylmethan, sulfoniertes Biphenyl, sulfoniertes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfoniertes Terphenyl oder Benzolsulfonsäuren.

[0030] Als Aldehyde und/oder Ketone der Komponente B) kommen insbesondere aliphatische, cycloaliphatische sowie aromatische in Frage. Bevorzugt sind aliphatische Aldehyde, wobei besonders bevorzugt Formaldehyd sowie andere aliphatische Aldehyde mit 3 bis 5 C-Atomen in Frage kommen.

[0031] Als nicht sulfoniert Aromaten der Komponente C) kommen beispielsweise Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon oder Dihydroxydiphenylmethan in Frage.

[0032] Als Harnstoffderivate können beispielsweise Dimethylolharnstoff, Alkylharnstoffe, Melamin oder Guanidin genannt werden.

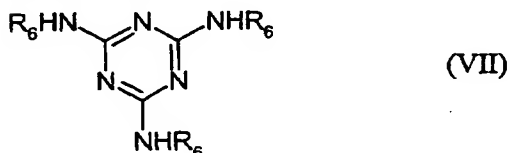
[0033] Als bevorzugte Kondensationsprodukt wird eines auf Basis von

- A) wenigstens einem sulfonierten Aromaten, ausgewählt aus der Gruppe von Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfoniert Ditolylether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfoniertes Diphenylmethan, sulfoniertes Biphenyl, sulfoniertes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfoniertes Terphenyl und Benzolsulfonsäuren,
- B) Formaldehyd und gegebenenfalls
- C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe von Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Dihydroxydiphenylmethan, Harnstoff, Dimethylolharnstoff, Melamin und Guanidin

eingesetzt.

[0034] Bevorzugte Kondensationsprodukte sind solche auf Basis von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfonierter Di-  
tolyether und Formaldehyd; 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd; 4,4'-Dihydroxydiphe-  
nylsulfon, Natriumbisulfit, Formaldehyd und Harnstoff; Naphthalinsulfonsäure, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und  
Formaldehyd; sulfoniertes Terphenyl und Formaldehyd; und/oder sulfoniertes 2-Hydroxybiphenyl und Formaldehyd so-  
wie Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd.

[0035] Besonders bevorzugt werden als eingelagerte Verbindungen Melamin oder Melaminderivate, insbesondere sol-  
che der Formel (VII)



eingesetzt, worin

R<sub>6</sub> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls mit OH-Gruppen substituiert ist, steht,  
ganz besonders bevorzugt, worin

R<sub>6</sub> für Wasserstoff steht.

[0036] Die Menge an Substanz, die in das Kristallgitter der Metallverbindungen eingelagert werden kann, liegt in der  
Regel bei 5% bis 200 Gew.-%, insbesondere 5 bis 120 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Wirtsverbindung. Bevorzugt  
eingelagert werden 10 bis 100 Gew.-%. Es handelt sich hierbei um die Menge an Substanz, die durch geeignete Lösungs-  
mittel nicht auswaschbar ist und die sich aus der Elementaranalyse ergibt. Naturgemäß kann auch mehr oder weniger als  
die genannte Menge an Substanz zugesetzt werden, wobei man gegebenenfalls darauf verzichten kann, einen Überschuss  
auszuwaschen. Bevorzugt sind Mengen von 10 bis 150 Gew.-%.

[0037] Das in der erfindungsgemäßen Präparation enthaltende Pigment besitzt vorzugsweise eine Oberfläche (m<sup>2</sup>/g)  
von  $\geq 150$ , insbesondere 150 bis 250 m<sup>2</sup>/g.

[0038] Die erfindungsgemäßen Präparationen können weitere Zusätze enthalten. Als bevorzugte Zusätze sind organi-  
sche oder anorganische Basen zu nennen.

[0039] Als Basen sind zu nennen: Alkalihydroxide, wie beispielsweise NaOH, KOH oder organische Amine wie Al-  
kylamine, insbesondere Alkanolamine oder Alkylalkanolamine.

[0040] Als besonders bevorzugt sind zu nennen Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, n-Propano-  
lamin, n-Butanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methylethanolamin oder Dimethylethanolamin.

[0041] Weitere Zusätze sind beispielsweise Dispergiermittel, Carbonsäure- und Sulfonsäureamide sowie für Pigment-  
präparation übliche Zusätze.

[0042] Unter Dispergiermittel im Rahmen dieser Anmeldung wird eine die Pigmentteilchen in ihrer feinen partikulären  
Form in wässrigen Medien stabilisierende Substanz verstanden. Unter fein partikulär wird vorzugsweise eine Feinvertei-  
lung von 0,001 bis 5 µm verstanden, insbesondere von 0,005 bis 1 µm, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,5 µm.

[0043] Geeignete Dispergiermittel sind beispielsweise anionisch, kationisch, amphoter oder nichtionogen.

[0044] Geeignete anionische Dispergiermittel sind insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren  
mit Formaldehyd, wie Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formal-  
dehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituier-  
tem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit. Geeignet sind außerdem Dispergiermittel aus der Gruppe der Sulfo-  
bernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Außerdem sulfatierte, alkoxylierte Fettsäurealkohole oder deren Salze.

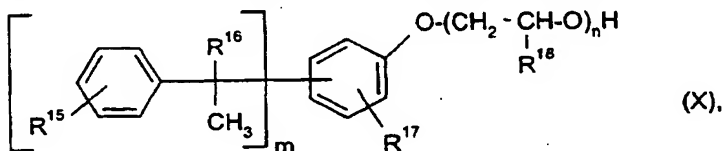
Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, vorzugsweise 5 bis 60, insbesondere mit 5  
bis 30 Ethylenoxid versehene C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol,  
verstanden. Besonders bevorzugt ist ein mit 8 bis 10 Ethylenoxideinheiten alkoxylierter Stearylalkohol. Die sulfatierten  
alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salze, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalze, vorzugsweise  
als Diethylammoniumsalz vor. Weiterhin kommen vor allem Ligninsulfonate in Betracht, z. B. solche, die nach dem Sulfit-  
oder Kraft-Verfahren gewonnen werden. Vorzugsweise handelt es sich um Produkte, die zum Teil hydrolysiert, oxidiert,  
propoxyliert, sulfoniert, sulfomethyliert oder desulfoniert und nach bekannten Verfahren fraktioniert werden, z. B. nach  
dem Molekulargewicht oder nach dem Sulfonierungsgrad. Auch Mischungen aus Sulfit- und Kraftligninsulfonaten sind  
gut wirksam. Besonders geeignet sind Ligninsulfonate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 1000  
und 100 000, einem Gehalt an aktivem Ligninsulfonat von mindestens 80% und vorzugsweise mit niedrigem Gehalt an  
mehrwertigen Kationen. Der Sulfonierungsgrad kann in weiten Grenzen variieren.

[0045] Als nichtionische Dispergiermittel kommen beispielsweise in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden  
mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylp-  
henolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren. Hierbei handelt es sich z. B. um Ethylen-  
oxidaddukte aus der Klasse der Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit:

- a) gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis 22 C-Atomen oder
- b) Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest oder
- c) gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen oder
- d) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 20 C-Atomen oder
- e) hydrierte und/oder unhydrierte Harzsäuren.

[0046] Als Ethylenoxid-Addukte kommen insbesondere die unter a) bis e) genannten alkylierbaren Verbindungen  
mit 5 bis 120, insbesondere 5 bis 100, insbesondere 5 bis 60, besonders bevorzugt 5 bis 30 Mol Ethylenoxid in Frage.

[0047] Als Dispergiermittel eignen sich ebenfalls die aus den prioritätsälteren DE-A 197 12 486 oder aus DE-A 195 35 246 bekannten Ester des Alkoxylierungsproduktes der Formel (X), die der Formel (XI) entsprechen sowie diese gegebenenfalls in Mischung mit den zugrundeliegenden Verbindungen der Formel (X). Das Alkoxylierungsprodukt eines Styrol-Phenol-Kondensats der Formel (X) ist wie nachfolgend definiert:



in der

R<sup>15</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet,

R<sup>16</sup> für Wasserstoff oder CH<sub>3</sub> steht,

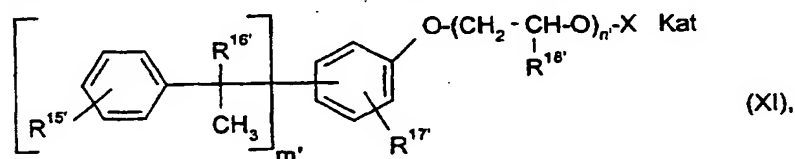
R<sup>17</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Phenyl bedeutet,

m eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

n eine Zahl von 6 bis 120 bedeutet,

R<sup>18</sup> für jede durch n indizierte Einheit gleich oder verschieden ist und für Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder Phenyl steht, wobei im Falle der Mitanwesenheit von CH<sub>3</sub> in den verschiedenen -(CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>18</sup>)-O)-Gruppen in 0 bis 60% des Gesamtwertes von n R<sup>18</sup> für CH<sub>3</sub> und in 100 bis 40% des Gesamtwertes von n R<sup>18</sup> für Wasserstoff steht und wobei im Falle der Mitanwesenheit von Phenyl in den verschiedenen -(CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>18</sup>)-O)-Gruppen in 0 bis 40% des Gesamtwertes von n R<sup>18</sup> für Phenyl und in 100 bis 60% des Gesamtwertes von n R<sup>18</sup> für Wasserstoff steht.

[0048] Die Ester der Alkoxylierungsprodukte (X) entsprechen der Formel (XI)



in der

R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, m' und n' den Bedeutungsumfang von R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, m bzw. n, jedoch unabhängig hiervon, annehmen,

X die Gruppe -SO<sub>3</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -PO<sub>3</sub> oder -CO-(R<sup>19</sup>)-COO bedeutet,

Kat ein Kation aus der Gruppe von H, Li, Na, K, NH<sub>4</sub> oder HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> ist, wobei im Falle von X = -PO<sub>3</sub> zwei Kat vorliegen und

R<sup>19</sup> für einen zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Rest steht, vorzugsweise für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, insbesondere Ethylen, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>- einfach ungesättigte Reste, insbesondere Acetylen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, insbesondere ortho-Phenyl, wobei als mögliche Substituenten vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Phenyl in Frage kommen.

[0049] Spezielle Einzelverbindungen der Formel (XI) sind beispielsweise aus DE-A 197 12 486 und Gemische der Formeln (X) und (XI) sind beispielsweise DE-A-195 35 256 bekannt, die jeweils Bestandteile dieser Anmeldung sind.

[0050] Als ein bevorzugtes Dispergiermittel wird die Verbindung der Formel (XI) eingesetzt. Vorzugsweise eine Verbindung der Formel (XI), worin X einen Rest der Formel -CO-(R<sup>19</sup>)-COO- bedeutet und R<sup>19</sup> die obige Bedeutung besitzt.

[0051] Bevorzugt ist ebenfalls als Dispergiermittel eine Verbindung der Formel (XI) zusammen mit einer Verbindung der Formel (X) einzusetzen. Vorzugsweise enthält das Dispergiermittel in diesem Fall 5 bis 99 Gew.-% der Verbindung (XI) und 1 bis 95 Gew.-% der Verbindung (X).

[0052] Als polymere Dispergiermittel kommen beispielsweise wasserlösliche sowie wasseremulgierbare Typen in Frage, z. B. Homo- sowie Co-Polymerisate, wie statistische- oder Block-Copolymerisate.

[0053] Besonders bevorzugte Dispergiermittel sind polymere Dispergiermittel wie beispielsweise AB-, BAB- und ABC-Blockcopolymer. In den AB- oder BAB-Blockcopolymeren ist das A-Segment ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer, das eine Verbindung zum Pigment sicherstellt und der B-Block ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon und stellt das Dispergieren des Pigmentes im wässrigen Medium sicher. Derartige polymere Dispergiermittel und deren Synthese sind beispielsweise aus EP-A 518 225 sowie EP-A 556 649 bekannt.

[0054] Das Dispergiermittel wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 100 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Pigment in der Pigmentpräparation, verwendet.

[0055] Als Carbonsäure- und Sulfonsäureamide sind beispielsweise geeignet, Harnstoff und substituierte Harnstoffe wie Phenylharnstoff, Dodecylharnstoff und andere; Heterocyklen wie Barbitursäure, Benzimidazol, Benzimidazol-5-sulfonsäure, 2,3-Dihydroxychinoxalin, 2,3-Dihydroxychinoxalin-6-sulfonsäure, Carbazol, Carbazol-3,6-disulfonsäure, 2-Hydroxychinolin, 2,4-Dihydroxychinolin, Caprolactam, Melamin, 6-Phenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin, 6-Methyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin, Cyanursäure.

[0056] Die erfindungsgemäße Präparation enthält vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99,9 Gew.-% obigen Pigmentes.

[0057] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen 30 bis 99,9 Gew.-% wenigstens eines des obigen Pigmentes und 0 bis 50 Gew.-% eines Dispergiermittels, jeweils bezogen auf die Präparation.

[0058] Selbstverständlich kann die Präparation noch weitere Zusätze enthalten. So können beispielsweise die als die

Viskosität einer wässrigen Suspension erniedrigenden und den Feststoffgehalt erhöhenden Zusätze wie die obengenannten Carbonsäure- und Sulfonsäureamide in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Präparation zugesetzt werden.

[0059] Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Präparation aber mehr als 90 insbesondere mehr als 95, vorzugsweise mehr als 97 Gew.-% an Pigment und Dispergiermittel.

[0060] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation, wobei die Azoverbindungen der Formel (I) mit einem von Eisen verschiedenen Metallsalz in Gegenwart eines Eisensalzes komplexiert werden und der entstandene Metallkomplex mit der einzulagernden Verbindung umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Eisen, bezogen auf die Summe von Metallkomplex und eingelagerten Verbindung

(also Pigment), wenigstens 30 ppm beträgt.

[0061] Ein bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Azoverbindung der Formel (I), vorzugsweise als Alkalisalz wie Na-, Li- oder K-Salz, mit einem Metallsalz von Metallen ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Mn, Al, La und Cr, besonders bevorzugt Na, K, Ca, Ba, Ni, Zn, Cu, Mn und La in Gegenwart eines Eisensalzes umgesetzt wird, vorzugsweise bei pH < 7, und der entstandene Metallkomplex mit der einzulagernden Verbindung umgesetzt wird, vorzugsweise bei pH von 1 bis 7. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Einlagerung der pH auf größer gleich 4,5 vorzugsweise auf 4,5 bis 7 angehoben wird, sofern die Einlagerung selbst bei einem pH von kleiner 4,5 erfolgte.

[0062] Als Metallsalz kommen vorzugsweise wasserlösliche Metallsalze der oben genannten Metalle in Frage, insbesondere Chloride, Bromide, Acetate, Nitrate usw. Bevorzugt eingesetzte Metallsalze besitzen eine Wasserlöslichkeit von mehr als 20 g/l, insbesondere mehr als 50 g/l bei 20°C.

[0063] Geeignete Metallsalze zur Herstellung der Salze und Komplexe der Azoverbindungen sind beispielsweise: Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Calciumchlorid, Calciumacetat, Calciumformiat, Bariumchlorid, Bariumnitrat, Bariumacetat, Bariumcarbonat, Strontiumnitrat, Manganchlorid, Mangansulfat, Cobaltchlorid, Cobaltnitrat, Cobaltsulfat, Nickelformiat, Nickelnitrat, Nickelsulfat, Nickelchlorid, Nickelacetat, Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Chrom-(III)-sulfat, Chrom-(III)-nitrat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Zinkacetat, Cadmiumchlorid, Cadmiumsulfat, Cadmiumnitrat, Kupfer-(II)-sulfat, Kupfer-(II)-chlorid, Kupfer-(II)-acetat und Kupfer-(II)-formiat, Lanthannitrat und Aluminiumchloridhydrat.

[0064] Man kann auch Mischungen dieser Salze, die verschiedene der genannten Metalle enthalten können, verwenden. Die Verwendung von solchen Salzmischungen empfiehlt sich insbesondere für die Erzielung von Zwischentönen der farbigen Endprodukte.

[0065] Als bevorzugte Eisensalze kommen in Frage: Eisen-(II)-chlorid, Eisen-(II)-sulfat sowie Eisen(III)chlorid.

[0066] Die auf diese Weise erhaltenen Pigmente können dann durch Filtration ihrer wässrigen Suspension als wässriger Presskuchen isoliert werden. Dieser Presskuchen kann beispielsweise nach Waschen mit heißem Wasser, nach üblichen Trocknungsverfahren getrocknet werden.

[0067] Als Trocknungsverfahren kommen beispielsweise die Schaufeltrocknung oder die Sprühtrocknung entsprechend wässriger Slurys in Frage.

[0068] Anschließend kann das Pigment nachgemahlen werden.

[0069] Sofern die Pigmente für die gewünschte Anwendung zu kornhart bzw. zu dispergierhart sind, können sie beispielsweise gemäß der in DE-A 198 47 586 beschriebenen Methode in kornweiche Pigmente umgewandelt werden.

[0070] Im Rahmen dieser Anmeldung werden die Metallkomplexe einer Azoverbindung der Formel (I), die wenigstens eine Verbindung eingelagert enthalten, als Pigmente bezeichnet. Die Erfindung betrifft daher auch Pigmentpräparationen, enthaltend wenigstens ein erfindungsgemäßes Pigment und ein Dispergiermittel.

[0071] Bevorzugt handelt es sich bei den Pigmentpräparationen um feste Präparationen, die vorzugsweise als Pulver oder Granulate vorliegen.

[0072] Die erfindungsgemäßen Pigmente zeichnen sich durch besonders gute Dispergierbarkeit und eine hohe Farbstärke aus. Darüberhinaus sind sie sehr feinteilig.

[0073] Die festen Pigmentpräparationen eignen sich hervorragend für alle Pigmentanwendungszwecke.

[0074] Zum Beispiel eignen sie sich zum Pigmentieren von Lacken aller Art für die Herstellung von Druckfarben, Leimfarben oder Binderfarben, für die Massefärbung von synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen makromolekularen Stoffen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamid, Polyethylen oder Polypropylen. Sie können auch für die Spinnfärbung von natürlichen, regenerierten oder künstlichen Fasern, wie z. B. Cellulose-, Polyester-, Polycarbonat-, Polyacrylnitril- oder Polyamidfasern, sowie zum Bedrucken von Textilien und Papier verwendet werden. Aus diesen Pigmenten können feinteilige, stabile, wässrige Pigmentierungen von Dispersions- und Anstrichfarben, die für die Papierfärbung, für den Pigmentdruck von Textilien, für den Laminatdruck oder für die Spinnfärbung von Viskose brauchbar sind, durch Mahlen oder Kneten in Gegenwart von nichtionogenen, anionischen oder kationischen Tensiden hergestellt werden.

## Beispiele

### Beispiele 1-6

[0075] 5 kg einer Suspension des Kaliumsalzes der Azobarbitursäure (12,5 Gew.-%) werden mit 1970 g einer Lösung von  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  versetzt (Gehalt = 24,9 Gew.-%). Die Lösung des Eisensalzes wird dann hinzugegeben

[0076] 504 g Melamin werden eingerührt und mit deionisiertem Wasser auf 10 l aufgefüllt. Unter starkem Rühren wird die Suspension auf 98°C erhitzt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

[0077] Anschließend wird der pH auf 5 mit KOH-Lösung (5%) gestellt, abgenutscht, gewaschen, im Vakuum getrocknet und in einer Labormühle gemahlen. Das so erhaltene Pigmentpulver wird nach DIN 53 238, Teil 31, in einem Melamin-Alkyd-Weißlackaufstrich eingesetzt und farbmetrisch vermessen.



| Bsp.-Nr. | ppm Fe | / Zusatz                                       | Oberfläche (m <sup>2</sup> /g) | Farbstärke |
|----------|--------|--|--------------------------------|------------|
| 1        | 0      |  | 106                            | 100 %      |
| 2        | 25     | 0,145 g FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O | 140                            | 114 %      |
| 3        | 50     | 0,29 g FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O  | 153                            | 118 %      |
| 4        | 75     | 0,435 g FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O | 138                            | 120 %      |
| 5        | 100    | 0,58 g FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O  | 170                            | 135 %      |
| 6        | 1000   | 5,8 g FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O   | 145                            | 116 %      |

## Beispiel 7

[0078] 0,07 mol Presskuchen (11,4%) Kaliumsalz der Cyaniminoazobarbitursäure werden in 800 ml Wasser angeschlämmt, mit 0,1 mol BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und 250 mg FeCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O versetzt und anschließend 3 Stunden bei 95°C bei pH = 5,0 gerührt.

[0079] Nun setzt man 0,2 mol Melamin bei pH = 2,5 zu und rührt 2 Stunden bei gleicher Temperatur nach.

[0080] Mit 20% Kaliumacetatlösung wird auf pH = 4,8 eingestellt, abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird nach DIN 53 238, Teil 31, in einem Weißlack eines Alkyd-Melamin-Systems dispergiert.

[0081] Die spezifische Oberfläche beträgt 60 m<sup>2</sup>/g. Die Farbstärke beträgt 120%, bez. auf Referenz (d. h. 0% Fe-Zugabe).

[0082] Die ohne Eisenzusatz hergestellte Referenzprobe hat eine spezifische Oberfläche von lediglich 40 m<sup>2</sup>/g.

## Beispiel 8

[0083] Das wie in Beispiel 1 erhaltene Pigment wird folgendermaßen belegt:

8,3 kg feuchter Presskuchen (23% Trockengehalt) wurden in 29 kg Wasser homogen angeschlagen, auf ca. 95°C aufgeheizt, danach auf pH 6,1 eingestellt und ca. 30 Minuten nachgerührt.

[0084] Anschließend wurden 12,0 kg einer ca. 95°C heißen, mittels Salzsäure auf pH 6,4 eingestellten wässrigen Emulsion, die 4,9 Gew.-% Stearinsäure und 2,9 Gew.-% eines anionischen oberflächenaktiven Mittels auf Basis eines ethoxylierten, sulfatierten Fettalkohols enthielt, und 180 Minuten bei 95°C nachgerührt.

[0085] Die so erhaltene Suspension wurde mit Wasser auf 88 l aufgefüllt, abgesaugt und mit ca. 70°C heißem Wasser so lange gewaschen, bis eine Leitfähigkeit von weniger als 200 µS/cm erreicht wurde.

[0086] Man erhielt einen wasserfeuchten Pigment-Presskuchen mit einem Trockengehalt von 40,5 Gew.-%. Dieser Presskuchen wurde bei 70°C auf eine Restfeuchte von weniger als 1 Gew.-% ofengetrocknet und mittels Messermühle zur erfindungsgemäß zu verwendenden festen Pigmentpräparation feingemahlen.

[0087] Das belegte Pigmentpulver wird mittels Kaltwalzung im Walzenstahl in PVC eingearbeitet.

[0088] Wird anstelle des Pigments aus Beispiel 1 das aus Beispiel 4 wie oben belegt (75 ppm Fe), so steigt die Farbstärke auf 110%.

## Beispiel 9

[0089] 5 kg Suspension K-Salz der Azobarbitursäure (12,5 Gew.-%), 1970 g 24,9% NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O-Lösung, 504 g Melamin, 0,58 g FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O werden gemischt, mit dem Cavitron gemahlen und auf 10 l mit deionisiertem Wasser aufgefüllt.

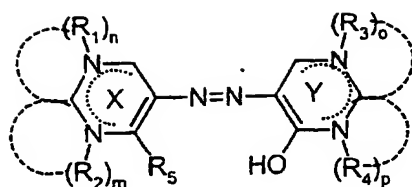
[0090] Mit einem Volumenstrom von 6 kg/h wird das Gemisch durch einen Kontireaktor wie beispielsweise gemäß DE-A-100 13 547 geschickt.

[0091] Die Reaktionstemperatur beträgt 115°C und die Verweilzeit 4 Minuten. Die erhaltene Suspension wird mit Kaliumacetatlösung (25%) auf einen pH von 4,8 eingestellt. Anschließend wird abfiltriert, gewaschen, im Vakuum getrocknet, gemahlen und nach DIN 53 238, Teil 31, in einen Weißlack eingearbeitet.

[0092] Die spezifische Oberfläche beträgt 150 m<sup>2</sup>/g und es wird eine Farbstärke von 125% erreicht.

## Patentansprüche

1. Feste Pigmentpräparationen enthaltend als Pigment wenigstens einen Metallkomplex einer Azo-Verbindung, die in Form ihrer tautomeren Strukturen der Formel (I) entspricht



(I),

10 worin die mit  
X und Y bezeichneten Ringe unabhängig voneinander je einen oder zwei Substituenten aus der Reihe =O, =S,  
=NR<sub>7</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CN, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>,



15 Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Aralkyl tragen können, wobei die Summe der endo- und exocyclischen Doppelbindun-  
gen für jeden der Ringe X und Y drei ist,

R<sub>6</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl und

20 R<sub>7</sub> für Wasserstoff, Cyan, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Acyl stehen und

R<sub>8</sub> Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bezeichnet, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl,  
Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen und weiterhin, wie in Formel (I) durch die unterbrochenen Linien angedeutet  
wird, 5- oder 6-gliedrige Ringe ausbilden können, an die weitere Ringe ankondensiert sein können,

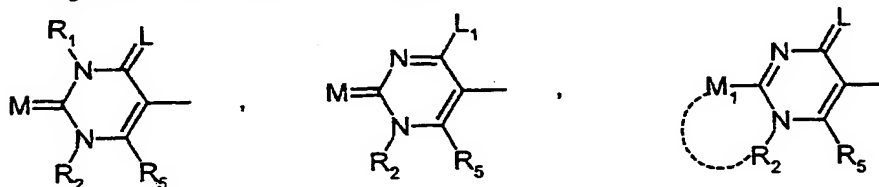
25 R<sub>5</sub> -OH, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, wobei die für R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub> genannten CH-Bindungen  
enthaltenden Substituenten ihrerseits substituiert sein können und m, n, o, p 1 oder für den Fall, dass von den Ring-  
Stickstoffatomen Doppelbindungen ausgehen, wie in Formel (I) durch die punktierten Linien angedeutet wird, auch  
Null bedeuten können,

und der wenigstens eine andere Verbindung eingelagert enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Metallkomplex,  
der wenigstens eine andere Verbindung eingelagert enthält, wenigstens 30 ppm Fe, bezogen auf die Summe von  
Metallkomplex und eingelagerter Verbindung, enthält.

30 2. Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex, der wenigstens  
eine andere Verbindung eingelagert enthält, 30 bis 2000 ppm, bezogen auf die Summe von Metallkomplex und ein-  
gelagerter Verbindung, enthält.

35 3. Pigmentpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens zwei Metallkomplexe ei-  
ner Azo-Verbindung, die in Form ihrer tautomeren Struktur der Formel (I) entspricht, die jeweils wenigstens eine  
andere Verbindung eingelagert enthält, wobei das Metall des einen Metallkomplexes Fe ist und der Fe-Anteil, be-  
zogen auf die Summe von Metallkomplexen und eingelagerten Verbindungen, wenigstens 30 ppm beträgt.

40 4. Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel (I) der  
mit X gekennzeichnete Ring für einen Ring der Formel

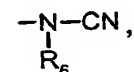


steht,  
in denen

L und M unabhängig voneinander für =O, =S oder =NR<sub>6</sub> stehen

L<sub>1</sub> Wasserstoff, -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -CN, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl und

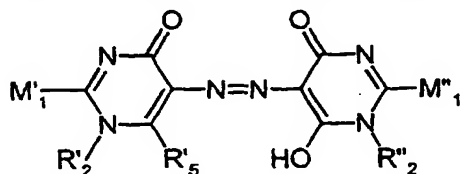
M<sub>1</sub> -OR<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -COOR<sub>6</sub>, -CONR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -CN, -SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>,



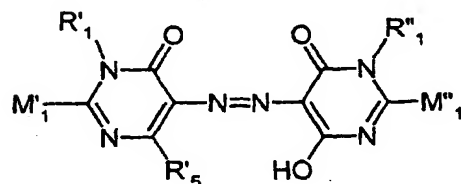
Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bezeichnen, wobei die Substituenten  $M_1$  und  $R_1$  oder  $M_1$  und  $R_2$  einen 5- oder 6-gliedrigen Ring ausbilden können, und

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_5$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

5. Pigmentpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Azoverbindung der Formel (I) in Form ihrer freien Säure der Formel (II) oder (III) oder einer ihrer tautomeren Formeln entspricht



(II)



(III),

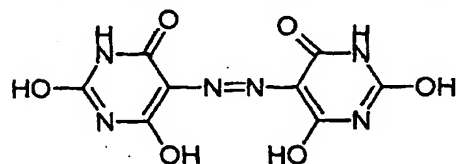
in denen

$R'_5$  -OH oder -NH<sub>2</sub> bezeichnet,

$R'_1$ ,  $R''_1$ ,  $R'_2$  und  $R''_2$  jeweils für Wasserstoff steht und

$M'_1$  und  $M''_1$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NHCN, Arylamino oder Acylamino stehen.

6. Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Azoverbindung der Formel (I) der Formel (V) oder einer tautomeren Form davon entspricht



(V).

7. Pigmentpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkomplexe der Azoverbindung der Formel (I), die wenigstens eine andere Verbindung enthalten, den Mono-, Di-, Tri- und Tetraanionen der Azoverbindungen der Formel (I) mit den Metallen ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Mn, Al, La und Cr, insbesondere Na, K, Ca, Ba, Ni, Zn, Cu, Mn und La entsprechen.

8. Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallkomplex das Ni-Salz bzw. -Komplex der Azoverbindung der Formel (I) eingesetzt wird.

9. Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex eine cyclische oder acyclisch organische Verbindung, insbesondere Melamin enthält.

10. Verfahren zur Herstellung der Pigmentpräparation gemäß Anspruch 1, wobei die Azoverbindungen der Formel (I) mit einem von Eisen verschiedenen Metallsalz komplexiert wird und der entstandene Metallkomplex mit der einzulagernden Verbindung umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass neben dem Metallsalz soviel Eisensalz eingesetzt wird, dass der Gehalt an Eisen, des gebildeten Pigments, bezogen auf die Summe von Metallkomplex und eingelagerter Verbindung, wenigstens 30 ppm beträgt.

11. Verwendung der Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Druckfarben, Leimfarben oder Binderfarben, für die Massefärbung von synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen makromolekularen Stoffen, insbesondere Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamid, Polyethylen oder Polypropylen, sowie für die Spinnfärbung von natürlichen, regenerierten oder künstlichen Fasern, wie z. B. Cellulose-, Polyester-, Polycarbonat-, Polyacrylnitril- oder Polyamidfasern, sowie zum Bedrucken von Textilien und Papier.



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: small text

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**